ÜBER DAS CAPILLARE VERHALTEN

DER

FLÄCHEN VON STEINSALZ UND SYLVIN GEGENÜBER MUTTERLAUGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

STANISLAW BERENT

AUS WARSCHAU.

LEIPZIG

WILHELM ENGELMANN

1896.

(Separat-Abdruck aus: Zeitschrift f. Krystallogr. u. Mineralogie. XXVI. Bd. Heft 6.)

Das Thema zu dieser Arbeit habe ich von Herrn Professor Sohncke erhalten und dieselbe im physikalischen Institut der technischen Hochschule in München ausgeführt. Für seinen Rath und die mir gewährte Unterstützung bei meinen Studien bin ich Demselben zu grossem Danke verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0070

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, die von P. Curie und L. Sohncke theoretisch abgeleiteten Bedingungen für die Leichtigkeit der Entstehung verschiedener Flächen an einem Krystall experimentell zu prüfen.

In seiner Abhandlung über »Spaltungsflächen und natürliche Krystallflächen«[1]) gelangt Herr Sohncke, in Uebereinstimmung mit Bravais, zu dem Satze, dass die Leichtigkeit des Entstehens verschiedener möglicher Krystallflächen vor Allem durch die Dichtigkeit der Besetzung mit Massentheilchen bedingt sei. Für diese Annahme würde auch die Anwendung capillartheoretischer Begriffe auf die Krystallbildung sprechen, die von P. Curie[2]) gemacht worden ist. In dieser Arbeit stützt sich Curie auf die Capillaritätstheorie von Gauss und führt Folgendes aus:

»Als Ausgangspunkt für seine Theorie nimmt Gauss an, dass zwischen den Molekülen einer Flüssigkeit nur Centralkräfte wirken, wobei die Abstände der Moleküle unendlich klein sein müssen, und wendet hier das Princip der virtuellen Geschwindigkeiten an. Die virtuelle Arbeit, welche von den Theilchen geleistet wird, stellt er dar als Derivirte einer bestimmten Function und zeigt, dass ein Theil dieser Function nur vom Volumen der Flüssigkeit, der andere nur von der Oberfläche abhängt und ihnen proportional sich ändert. Nun ist derjenige Theil der Function, welcher vom Volumen abhängt, constant, wenn man die Flüssigkeit als nicht compressibel annimmt; der andere Theil dagegen ändert sich mit der Oberfläche.«

---

1) Zeitschr. f. Krystallogr. **13**, 214.

2) Bull. d. l. Societé minéral. de l. France 1885, **8**, 145. Ref. Zeitschr. f. Krystallogr. **12**, 651.

Diese Theorie verallgemeinert nun Curie und wendet sie ebenso wie auf Flüssigkeiten, auch auf andere veränderliche Körper an, bei denen weder chemische Zusammensetzung noch Volumen sich ändert. Es sei z. B. ein Körper gegeben, der nur capillaren Kräften unterworfen ist. Die innere Energie ist bei gleich grossen Volumelementen in gleichem Abstande von der Oberfläche überall gleich; dagegen giebt es an der Oberfläche eine unendlich dünne Schicht, deren Volumelemente eine ganz andere Energie besitzen, als diejenigen im Inneren des festen Körpers, woraus auch hier folgt, dass die gesammte Energie sich aus zwei Theilen zusammensetzt, von denen der eine dem Volumen, der andere der Oberfläche proportional ist. Da das Volumen auch hier constant ist, so ist die Aenderung der gesammten Energie proportional der Aenderung der Oberfläche. Nun bedarf es bekanntlich zur Vergrösserung der Trennungsfläche zwischen zwei Medien einer Kraft, welche den Molekularkräften derselben entgegenwirkt. Die Energie, welche aufgewendet werden muss, um eine Einheit der Trennungsfläche beider herzustellen, ist die charakteristische Capillarconstante A für die Grenze zwischen den beiden Medien. Für eine isotrope Substanz erfordert die Herstellung einer bestimmten Oberfläche S, wie auch deren Gestalt sei, die Energie AS, und dieses Product nimmt seinen kleinsten möglichen Werth an, wenn die Oberfläche S am kleinsten wird, d. h. die Gestalt einer Kugel annimmt; wäre dagegen ein in einer Flüssigkeit schwebender deformirbarer Körper nicht isotrop und von zweierlei Flächen mit verschiedenen Capillarconstanten zur umgebenden Flüssigkeit, A und B, begrenzt, und sei die Summe des Flächeninhaltes der einen Art der Flächen $= S_1$, die der anderen gleich S_2, so erfordert die Herstellung der Oberfläche $S_1 + S_2$ die Energie $AS_1 + BS_2$ und es kann nur dann Gleichgewicht vorhanden sein, wenn die Summe $AS_1 + BS_2$ ihren kleinsten Werth angenommen hat. Ein Krystall mit zweierlei Flächen besitzt auf diesen nun im Allgemeinen verschiedene Anordnung der kleinsten Theilchen, also sind auch die Molekularkräfte der beiden Oberflächen, somit auch die Capillarconstanten, verschiedene. Ein solcher würde den zuletzt erwähnten Fall realisiren, wenn er beliebig deformirbar wäre, d. h. wenn er, in seiner gesättigten Lösung befindlich, auf den Flächen einer Art Auflösung, auf denen der anderen Art Absatz von Substanz erfahren könnte, ohne dass dabei der Krystall und die Lösung ihr Volumen und ihre chemische Zusammensetzung änderten. Da sich hierdurch die Grössen S_1 und S_2 ändern würden, so müsste alsdann jener Austausch so lange stattfinden, bis $AS_1 + BS_2$ seinen kleinsten Werth erreicht hätte; dann erst wäre Gleichgewicht vorhanden. Bringen wir einen starren Krystall in eine gesättigte Lösung, so ist zu einem derartigen Austausche von Substanz zwischen den verschiedenen Flächen keine Veranlassung vorhanden, da es an einem Anstosse hierzu fehlt.

Anders liegt die Sache jedoch beim Wachsthum eines Krystalls, denn

hier entstehen die Trennungsflächen zwischen fester Substanz und Flüssigkeit ja erst, und dies wird offenbar um so leichter geschehen, je kleiner die Capillaritätsconstante derselben ist, d. h. je weniger Arbeit den Molekularkräften zu thun noch übrig bleibt. Da letztere die Oberfläche zu verkleinern streben, so müssen sich die am dichtesten mit Molekülen besetzten Ebenen am leichtesten bilden; im Falle, dass die Molekularstructur des Krystalles einem Bravais'schen Raumgitter entspräche, wären dies die Ebenen der Spaltbarkeit. Nun hängt aber das Auftreten und die Ausbildung der Krystallflächen nicht nur von der Structur des Krystalles, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels, von dessen Druck, Temperatur u. s. w. ab. Das geht aus den vorhergehenden Betrachtungen hervor, denn mit diesen Umständen muss sich ja die charakteristische Capillaritätsconstante an der Grenze zwischen dem wachsenden Krystall und der Flüssigkeit ändern. Wäre z. B. an einer tetragonalen Combination von Prisma und Basis die Capillaritätsconstante der Prismenflächen gegenüber einer bestimmten Art von Mutterlauge eine sehr kleine im Verhältniss zu derjenigen der Basis, so würden sich in dieser Flüssigkeit langprismatische Krystalle bilden; wäre dagegen in einem anderen Lösungsmittel, oder in demselben bei anderer Temperatur, $A > B$, so würden nach der Basis tafelförmige Krystalle entstehen. Wie sich leicht an Beispielen zeigen lässt[1]), müsste die gleiche Substanz, unter verschiedenen Umständen krystallisirend, nicht nur eine sehr verschiedene Entwickelung derselben Krystallflächen besitzen, sondern unter Umständen die Krystalle derselben sogar in dem einen und in dem anderen Falle von ganz verschiedenen Flächen begrenzt sein können.

Aus diesen von Curie angestellten Betrachtungen folgt, dass die Kenntniss der Capillaritätsconstanten einzelner Flächen uns in den Stand setzen würde, die Form zu berechnen und zu bestimmen, in der ein Krystall aus seiner Mutterlauge bei bestimmten Bedingungen krystallisirt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun ein zweifaches: Erstens sollte untersucht werden, ob die Capillaritätsconstanten für verschiedene Flächen an einem und demselben Krystall verschieden sind; und zweitens waren die Capillaritätsconstanten für diese Fläche in der reinen, sowie in der mit Zusätzen versehenen Mutterlauge zu bestimmen, die Krystallform zu berechnen und zu untersuchen, ob die berechnete Form mit der beobachteten übereinstimmt.

Daher resultiren zwei Theile der Arbeit:

I. Versuche über das capillare Verhalten der reinen Mutterlauge eines Krystalles gegen verschiedene Krystallflächen und

---

1) S. Curie, l. c. Vergl. a. Groth, Physik. Kryst. 3. Aufl. S. 274 f.

II. entsprechende Versuche mit verunreinigter Mutterlauge.

Im ersten Theile meiner Arbeit lag es mir hauptsächlich daran, zu untersuchen, was für capillare Wirkungen die Flächen eines Krystalls zeigen. Als die entsprechendste Methode zur Untersuchung dieser Wirkung schien mir die Bestimmung des Randwinkels, welchen das letzte Element einer freien Flüssigkeitsoberfläche mit der ebenen Fläche eines festen Körpers bildet. Ausgegangen wird dabei von dem zweiten Laplace'schen Satze, der folgendermassen lautet: Dieselbe Flüssigkeit schneidet dieselbe feste Substanz unter einem constanten, von der Gestalt der Oberfläche dieser Substanz unabhängigen, Winkel.

Die Gauss'sche Theorie giebt für diesen Winkel folgenden Ausdruck:

$$\cos \vartheta = \frac{2\beta^2 - \alpha^2}{\alpha^2},$$ [1])

wobei β und α zwei Capillaritätsconstanten sind, von denen die erste von der Einwirkung fester Theilchen auf flüssige, die zweite von der Einwirkung der flüssigen Theilchen unter sich abhängt. Die erste dieser Constanten wird Adhäsionsconstante, die zweite die Cohäsionsconstante genannt.

Die Bestimmung dieses Randwinkels, eventuell seiner Aenderungen, war das erste Ziel meiner Arbeit.

---

1) Franz Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Capillarität, herausg. v. Wangerin. Leipzig 1894, S. 40.

I. Theil.

Versuche über das capillare Verhalten einer concentrirten Chlornatriumlösung gegenüber natürlichen und künstlich hergestellten Flächen des Steinsalzes.

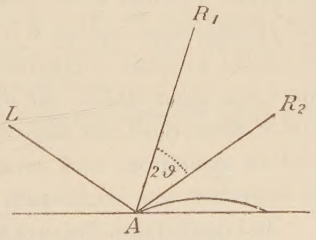
Bestimmung des Randwinkels.

Um den Randwinkel, welchen das letzte Element einer freien Flüssigkeitsoberfläche mit der ebenen Fläche eines festen Körpers bildet, direct zu messen, habe ich folgende von Quincke[1]) angegebene Methode benutzt. Dieselbe beruht auf der Reflexion des Lichtes vom letzten Element des Tropfens und der ebenen Fläche. Um möglichst kleine und reine Tropfen zu erhalten, muss man aus einem frisch von der Lampe gezogenen Glasfaden einen kleinen Heber biegen, das Ende mit einem reinen Glasmesser abschneiden und in das Gefäss mit Flüssigkeit setzen.

Bestreicht man das Knie des Hebels mit einer kleinen Alkoholflamme, so stellt sich der eine Schenkel des Hebers genau vertical. Die Flüssigkeit steigt durch Capillarattraction in dem Glasfaden bis zur Biegung in die Höhe, und an der durch scharfe Ränder begrenzten Oeffnung des verticalen Heberrohres bilden sich Flüssigkeitstropfen mit reiner Oberfläche. In den meisten Fällen entstehen Tropfen an der äusseren Röhrenwand des Heberrohres, so dass man durch passende Wahl der Länge des inneren und äusseren Durchmessers des Glasfadens (gewöhnlich 0,2 bis 0,5 mm) die Tropfen von gewünschter Grösse erhalten kann.

Zur Beobachtung der Winkel wurde ein verticaler Kreis mit $0{,}5^0$ Theilung benutzt, an dem eine Alhidade mit 2 mm grosser Diopteröffnung angebracht war. Die Beobachtung wurde folgendermassen ausgeführt. Auf einem Stelltischchen wurde die geschliffene Krystallplatte gerade in das Centrum des verticalen Kreises gelegt und mittelst einer Libelle genau horizontal gestellt. Von einer mehrere Meter entfernten elektrischen Glühlampe, vor der sich ein dunkler Schirm mit einer kleinen Oeffnung befand (so dass man einen kleinen scharfen Lichtpunkt besass), entstehen durch Reflexion an der ebenen Fläche und der krummen Tropfenoberfläche zwei Bilder, den reflectirten Strahlen AR_2 und AR_1 entsprechend, das erste von unveränderter Grösse, das zweite um so kleiner, je stärker die Flüs-

Fig. 1.



1) Quincke, Ueber den Randwinkel und die Ausbreitung von Flüssigkeiten an festen Körpern. Wiedem. Ann. 1877, 2, 145.

sigkeitsoberfläche gekrümmt ist. Dreht man den Arm mit dem Diopter über die Lage AR_1 hinaus, in welcher noch das letzte Element der Tropfenoberfläche das Licht reflectirt, so verschwindet plötzlich das kleine Bild der Lichtflamme, und diese Stellung wird an der verticalen Kreistheilung bis auf einen halben Grad genau abgelesen. Man muss dann den Arm mit dem Diopter um den Winkel 2ϑ drehen, um das von der ebenen Fläche reflectirte Flammenbild zu erhalten.

Bei diesen Versuchen wurde die grösste Sorgfalt auf das Erhalten von ganz reinen Oberflächen des Krystalls verwendet. Die mit der Laubsäge angeschnittene oder durch Spaltung erhaltene Fläche wurde zuerst auf grobem, dann auf feinem Schmirgelpapier geschliffen, und endlich auf Spiegelglas in der Mutterlauge endgiltig polirt und mit reiner feiner Leinwand abgetrocknet. Dieses Poliren wurde so lange fortgesetzt, bis die Fläche spiegelglatt und klar wurde. Je glatter und reiner nämlich die Fläche ist, desto kleiner erwies sich auch der Randwinkel. Von allen Polirmethoden, die ich ausprobirt habe, hat diese die kleinsten Werthe der Winkel ergeben. Trotzdem ist dieses Verfahren auch nicht absolut fehlerfrei, und die Abweichungen, welche die einzelnen Werthe aufweisen, sind hauptsächlich auf mikroskopische Verunreinigungen zurückzuführen. Die polirte Fläche wurde, wegen der sich sofort aufsetzenden Staubtheilchen, unmittelbar nach dem Schleifen untersucht, denn eine, wenn auch kurze Zeit, der Luft ausgesetzte Fläche zeigte bereits merklich grössere Winkel mit der Flüssigkeit.

Die hier benutzten Flüssigkeiten wurden auf folgende Weise bereitet. Da ich die capillare Wirkung zwischen dem Krystall und seiner Mutterlauge bestimmen wollte, so habe ich jedesmal eine concentrirte Lösung eines Stückes des zu prüfenden Krystalles in destillirtem Wasser dargestellt. Die Lösung wurde stets verschlossen aufbewahrt, um Verdunsten und Verunreinigung an der Luft zu verhüten.

Die ersten Versuche bestanden darin, experimentell zu prüfen, ob verschiedene Flächen eines und desselben Krystalles gegenüber derselben Mutterlauge eine andere Wirkung zeigen. Um dies nachzuweisen, habe ich an einem Krystall verschiedene Flächen angeschliffen und auf jeder von ihnen die Randwinkel, die die Mutterlauge bildet, gemessen. Der Versuch wurde wiederholt mit mehreren Krystallen, die aus verschiedenen Bezugsquellen stammten, und zwar wurden hierzu Steinsalzkrystalle verwendet, da dieselben am leichtesten rein zu erhalten und auch gut polirbar sind.

Bei dem ersten Versuche habe ich an einem Krystallstücke zwei Flächen parallel dem Würfel resp. dem Rhombendodekaëder angeschliffen und aus einem Stück des Krystalls die concentrirte Lösung bereitet, im Uebrigen nach der obigen Anordnung die Beobachtungen ausgeführt.

Die Resultate sind folgende:

Nr. 1.

Conc. *NaCl*-Lösung.

	Würfelfläche ϑ_w	Dodekaëderfläche ϑ_r
1.	14,0°	17,0°
2.	14,5	16,5
3.	14,0	17,5
4.	13,7	16,0
5.	14,0	16,2
6.	14,2	14,7
7.	14,0	14,0
8.	15,0	17,0
9.	13,0	14,5
10.	14,5	15,0
11.	15,0	14,7
12.	15,2	18,5*
13.	15,2	14,0
14.	15,2	13,5*
15.	17,0*	15,5
16.	16,5	14,0
17.	15,5	14,0
18.	13,0*	14,5
19.	14,0	14,2
20.	16,5	14,0
	Mittel: **14,7°**	**15,3°**

In Anbetracht der Schwierigkeit, ganz reine und glatte Flächen zu erhalten, sind die aus diesen Versuchen sich ergebenden Werthe doch noch ziemlich übereinstimmend.

Der Winkel auf der Hexaëderfläche ist etwas kleiner als der auf der Rhombendodekaëderfläche, doch ist der Unterschied ein sehr geringer, wenn man die Schwankungen der einzelnen Werthe berücksichtigt.

Die folgenden Versuche wurden mit drei Flächen an einem und demselben Krystall angestellt. Es wurden Flächen parallel dem Würfel, dem Oktaëder und dem Rhombendodekaëder angeschliffen.

Sowohl der Krystall als auch die Lösung waren andere als beim ersten Versuche.

Nr. 2.

Conc. *NaCl*-Lösung.

	Würfelfläche ϑ_w	Rhombendodekaëderfl. ϑ_r	Oktaëderfl. ϑ_o
1.	12,5°	15,5°	21,0°
2.	12,5	13,2	20,5
3.	13,0	13,5	24,2

Conc. *NaCl*-Lösung.

	Würfelfläche ϑ_w	Rhombendodekaëderfl. ϑ_r	Oktaëderfl. ϑ_o
4.	9,5⁰*	12,0⁰	20,0⁰
5.	11,2	13,5	19,2
6.	13,0	10,7	27,0
7.	12,5	10,0*	26,2
8.	9,5	16,0*	21,0
9.	12,5	13,0	27,7*
10.	11,0	14,0	26,0
11.	13,0	12,7	27,5
12.	13,2	12,5	20,0
13.	13,0	13,5	21,7
14.	14,0*	13,0	20,0
15.	13,2	11,0	18,7*
16.	11,0	12,5	21,0
17.	12,7	10,7	24,5
18.	13,7	11,7	24,5
19.	11,5	11,5	24,2
20.	11,5	12,5	24,0
Mittel:	**12,2⁰**	**12,7⁰**	**22,9⁰**

Die Resultate zeigen, dass der Unterschied zwischen der Würfel- und Oktaëderfläche ein sehr grosser ist. Die Würfel- und Rhombendodekaëderflächen unterscheiden sich von einander nur wenig.

Die grossen Schwankungen der einzelnen Werthe haben mich veranlasst, eine grössere Anzahl von Versuchen anzustellen, um das Gesetz zweifellos nachzuweisen. Die folgenden Versuche wurden an drei verschiedenen Krystallstücken ausgeführt. An dem einen wurde eine Fläche parallel dem Würfel, an dem anderen eine parallel dem Rhombendodekaëder, am dritten parallel dem Oktaëder angeschliffen.

Die Lösung wurde frisch bereitet.

Nr. 3.

Conc. *NaCl*-Lösung.

	Würfelfläche ϑ_w	Rhombendodekaëderfl. ϑ_r	Oktaëderfl. ϑ_o
1.	11,5⁰	12,5⁰	20,5⁰
2.	12,0*	13,2*	21,5
3.	10,5	12,5	20,7
4.	9,7	13,0	18,0
5.	9,5	10,0	21,0
6.	9,2	12,0	23,0

	Conc. *NaCl*-Lösung.		
	Würfelfläche	Rhombendodekaëderfl.	Oktaëderfl.
	ϑ_w	ϑ_r	ϑ_o
7.	9,2°	10,5°	20,8°
8.	8,2	11,0	18,0
9.	8,0	12,5	20,7
10.	8,0	11,2	21,3
11.	8,0	11,0	22,2
12.	8,5	10,0	18,8
13.	8,0	10,0	17,5
14.	8,0	9,5	20,7
15.	8,0	10,0	18,0
16.	8,0	9,0	17,7
17.	8,0	12,2	17,5
18.	7,5	9,0	21,5
19.	7,5	9,0	20,5
20.	8,0	10,2	21,5
21.	9,0	12,7	23,0*
22.	7,5*	12,5	20,0
23.	8,5	9,2	19,0
24.	9,0	10,0	17,0*
25.	9,0	9,0*	19,5
26.	7,5	11,5	20,5
27.	8,0	9,0	20,0
28.	8,5	12,0	20,0
29.	9,0	12,0	17,2
30.	8,5	12,5	18,0
Mittel:	8,7°	10,9°	19,8°

Da andere Krystalle bei diesen Untersuchungen angewandt wurden, als bei den vorigen, so sind auch die Randwinkel hier anders ausgefallen, doch sieht man auch hier, dass der Werth des Randwinkels für die Oktaëderfläche bedeutend grösser ist, als der für andere Flächen.

Bei dem folgenden Versuche wurden vier an einem Krystall schon angeschliffene Flächen untersucht, und die Lösung wurde wieder frisch hergestellt.

Nr. 4.

	Conc. *NaCl*-Lösung.			
	Würfelfl.	Dodekaëderfl.	Oktaëderfl.	{210} Pyram.-Würfelfl.
	ϑ_w	ϑ_r	ϑ_o	ϑ_p
1.	8,5°*	10,5°*	15,0°	13,0°
2.	7,7	10,0	13,0	13,5*
3.	8,0	8,5	13,7	11,5

	Conc. *NaCl*-Lösung.			{210}
	Würfelfl.	Dodekaëderfl.	Oktaëderfl.	Pyram.-Würfelfl.
	ϑ_w	ϑ_r	ϑ_o	ϑ_p
4.	7,7°	9,5°	13,5°	10,5°
5.	7,2	8,7	13,5	11,5
6.	7,7	9,0	16,0*	10,5
7.	7,0	8,5	13,0	11,0
8.	7,0	9,0	13,5	10,5
9.	7,0*	9,0	13,0	10,5
10.	8,0	7,0*	12,0	11,5
11.	7,5	7,7	14,5	11,2
12.	7,0	8,0	14,5	11,0
13.	7,5	9,0	12,0*	10,0*
14.	7,0	7,7	12,5	10,0
15.	7,5	8,7	13,0	11,0
Mittel:	**7,5°**	**8,7°**	**13,5°**	**11,1°**

Trotz der Abweichungen in den absoluten Werthen, welche diese Versuche im Vergleich mit den vorigen zeigen, bleibt das Verhältniss doch fast das gleiche. Auf der Würfelfläche, die beim natürlichen Steinsalz die Spaltungs- und die vorherrschende Krystallfläche ist, hat der Randwinkel mit der Mutterlauge den kleinsten Werth, und wahrscheinlich ist diese Fläche auch die am dichtesten mit Massentheilchen besetzte. Bei Annahme des kubischen Raumgitters für die Molekularstructur des Steinsalzes sind die Rhombendodekaëder- und in noch grösserem Maasse die Oktaëderflächen weniger dicht mit Massentheilchen besetzt, als die Würfelfläche. Man kann also aus den bisherigen Versuchen schliessen: erstens, dass verschiedene Flächen an einem Krystall gegenüber derselben Mutterlauge ein verschiedenes capillares Verhalten zeigen, und zweitens, dass, je dichter eine Fläche mit Massentheilchen besetzt ist, die Mutterlauge einen desto kleineren Randwinkel auf ihr bildet.

II. Theil.

Das capillare Verhalten natürlicher und angeschliffener Flächen des Steinsalzes gegenüber verunreinigten Mutterlaugen.

Durch die vorhergehenden Versuche wurde an natürlichen und künstlichen Flächen des Steinsalzes nachgewiesen, dass, je grösseren Antheil eine Fläche an der Bildung des Krystalles nimmt, desto kleiner der Randwinkel der Mutterlauge auf dieser Fläche ist. Aus diesem Satze würde folgen, dass, wenn aus einer Lösung durch Verunreinigung eine andere Krystallform entsteht, von dieser neuen Lösung der kleinste Randwinkel auf der-

jenigen Fläche gebildet werden muss, welche jetzt die häufigste ist. So wird z. B. durch Zugabe von Harnstoff zu Chlornatriumlösung die sich bildende Krystallform des Steinsalzes aus der des Würfels in die des Oktaëders verändert. Sind also die gemachten Annahmen richtig, so muss von einer derartigen Lösung der kleinste Winkel auf der Oktaëderfläche gebildet werden.

Die folgenden Versuche dienen hauptsächlich dazu, diesen Schluss experimentell zu bestätigen.

Es wurden wieder an einem Krystall zwei Flächen parallel dem Würfel und dem Oktaëder angeschliffen und aus einem Theile des Krystalls eine concentrirte Lösung bereitet. Zuerst wurden die Winkel, welche diese Lösung mit den Flächen bildet, gemessen, alsdann in 100 g *NaCl*-Lösung 5 g Harnstoff gelöst (diese Lösung nenne ich 5%-ige) und die Randwinkel, welche die Tropfen dieser verunreinigten Lösung auf den beiden Flächen bilden, beobachtet.

Es ergaben sich folgende Resultate.

Nr. 5.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl*-Lösung + 5% Harnstoff.	
	Würfelfl.	Oktaëderfl.	Würfelfl.	Oktaëderfl.
	ϑ_w	ϑ_o	ϑ_w	ϑ_o
1.	8,3°	21,7°	8,2°	9,0°
2.	8,0	22,0*	8,5	9,5
3.	8,2	18,7	8,0	8,5
4.	8,2	21,0	8,5	10,5*
5.	7,5*	15,5	7,7*	7,5
6.	8,0	14,5	8,0	9,2
7.	8,2	14,0*	9,0	10,2
8.	9,0	14,0	9,0*	8,0
9.	9,2*	16,0	8,7	7,0*
10.	9,0	14,0	9,0	8,0
Mittel:	8,4°	17,1°	8,4°	8,7°

Der Winkel, welchen die reine Lösung auf der Oktaëderfläche bildet, schwankte bei diesen Versuchen sehr stark. Wahrscheinlich war daran ein beim Poliren entstandener Sprung schuld. Trotzdem zeigen die Versuche die Wirkung der Beimengung sehr deutlich. Bei der reinen *NaCl*-Lösung ist der Winkel auf der Oktaederfläche um 100% grösser, als der auf der Würfelfläche, dagegen ist der Unterschied bei der mit Harnstoff versetzten Lösung kaum noch nachweisbar. Es folgt daraus, dass sich Würfel und Oktaëderfläche einer 5% Harnstofflösung gegenüber ungefähr gleichwertig verhalten, was sich in der Krystallform als Kubooktaëder äussern sollte.

Bei den folgenden Versuchen wurden dieselben Flächen untersucht, nur wurde statt 5% Lösung eine zehnprocentige angewendet, und es ergaben sich folgende Werthe für die einzelnen Flächen.

Nr. 6.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl* + 10% Harnstoff.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	8,2°	12,0°	9,2°	6,0°
2.	7,2	12,5*	9,0	8,0
3.	9,0	11,0	8,2*	7,5
4.	7,2*	9,0*	8,2	7,5
5.	9,0	11,0	9,5	6,5
6.	9,0*	10,0	8,5	8,0*
7.	8,0	10,0	8,5	7,0
8.	8,5	11,0	8,2	6,0*
9.	8,2	12,0	10,2*	6,0
10.	8,0	10,0	8,7	7,0
Mittel:	**8,2°**	**10,8°**	**8,8°**	**6,9°**

Diese Resultate unterscheiden sich wenig von den vorigen. Der Randwinkel auf der Oktaëderfläche ist zwar kleiner, als der auf der Würfelfläche, doch ist der Unterschied nicht sehr gross. Als Krystallform würde wahrscheinlich ein Kubooktaëder resultiren, wobei aber die Oktaëderflächen über die Würfelflächen vorherrschen würden.

Bei den nächsten Versuchen wurde zu 100 g reiner concentrirter *NaCl*-Lösung 25 g Harnstoff zugegeben und wieder zuerst mit der reinen, dann mit der verunreinigten Lösung gearbeitet. Die Krystallflächen wurden neu angeschliffen.

Nr. 7.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl*-Lös. + 25% Harnstoff.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	10,5°	14,0°	7,5°	6,5°
2.	10,0	15,0	7,0	7,2
3.	9,5	15,0	7,0	6,5
4.	10,5*	15,0	6,5	7,2*
5.	11,0	13,0*	7,7	6,5
6.	9,0*	15,5*	7,0	5,5*
7.	9,5	14,0	6,5	6,7
8.	9,0	15,2	6,5	6,5
9.	10,0	14,0	8,0*	5,5
10.	9,5	15,2	6,7	6,7
Mittel:	**9,8°**	**14,6°**	Mittel: **7,0°**	**6,5°**

Die folgenden Versuche wurden mit einer stärker durch Harnstoff verunreinigten Lösung gemacht, wobei an dem Krystall neue Flächen angeschliffen wurden. Die Resultate sind von den vorigen wenig verschieden.

Nr. 8.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl* + Harnstoff.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	7,5°	14,5°	7,5°	7,5°
2.	6,5	14,5	7,5	6,0
3.	8,0	12,0*	8,0	9,5
4.	10,5*	17,0	7,5	9,5*
5.	6,5*	12,5	6,0	7,5
6.	6,5	16,0	9,0	8,5
7.	7,5	18,0*	8,5	7,0
8.	7,0	18,0	7,5	5,0*
9.	7,5	17,0	7,5	6,0
10.	8,5	17,5	10,0*	6,5
11.	7,5	17,5	9,0	8,0
12.	8,0	14,0	9,0	8,0
13.	8,5	14,5	6,0*	9,0
14.	8,5	13,0	9,0	8,0
15.	6,5	17,0	7,5	9,5
Mittel:	7,7°	15,5°	8,0°	7,7°

Bei den folgenden zwei Versuchen wurde eine Lösung aus Kochsalz bereitet, zu der auf 100 g Lösung 75 g Harnstoff zugegeben wurden.

Die Würfelfläche war dieselbe, wie bei Versuch Nr. 8, die Oktaëderfläche wie bei Versuch Nr. 7.

Nr. 9.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl* + 75% Harnstoff.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	10,0°	12,0°	12,0°	8,2°
2.	8,0	13,0	15,5*	7,2
3.	8,5	13,5	14,5	8,0
4.	9,2	16,0	15,0	6,5
5.	8,5	13,0	13,0	6,5
6.	9,0	14,0	11,0	6,0*
7.	10,0*	12,5	11,0	8,5*
8.	8,0*	17,0*	11,0	8,5
9.	8,7	12,0*	12,0	8,0
10.	9,5	14,0	10,5*	7,5
Mittel:	8,9°	13,7°	12,5°	7,5°

Bei den folgenden Versuchen an demselben Krystall wurden neue Würfel- und Oktaëderflächen angeschliffen; trotzdem blieben die Winkel fast die gleichen. Die Lösung war dieselbe wie beim vorigen Versuche.

Nr. 10.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl* + 75 % Harnstoff.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	9,0°	15,0°	11,5°	7,5°
2.	10,0	13,5	13,5	8,5
3.	9,0	17,0	12,0	7,5*
4.	8,0*	18,5*	11,5	10,0
5.	8,0	15,5	13,0	8,5
6.	8,7	13,5*	11,5*	11,5*
7.	8,0	15,0	13,5*	8,5
8.	10,0*	17,5	11,5	9,0
9.	9,7	17,5	12,0	8,5
10.	9,0	16,5	11,5	8,0
Mittel:	**8,9°**	**15,9°**	**12,1°**	**8,7°**

Aus den letzten zwei Versuchen ersieht man, dass die Werthe der Randwinkel auf den beiden Flächen bei einer mit Harnstoff versetzten Lösung sich in ihrem Verhältniss vollkommen geändert haben. Bei der reinen Lösung, aus der das Steinsalz krystallisirt, bilden die Flächen parallel dem Würfel kleinere, die dem Oktaëder parallelen grössere Randwinkel mit dem Tropfen der Mutterlauge. Wird die letztere aber genügend stark mit Harnstoff versetzt, so zeigt sich das Umgekehrte. Die Flächen parallel dem Würfel bilden jetzt mit der verunreinigten Lösung viel grössere Randwinkel, als die parallel dem Oktaëder. Die Erfahrung lehrt nun, dass Steinsalz aus einer solchen mit Harnstoff stark versetzten Lösung in reinen Oktaëdern krystallisirt. Je kleiner also der Randwinkel, welchen die Fläche mit der Lösung bildet, desto häufiger kommt die betreffende Fläche bei der Krystallform vor. Die Versuche Nr. 5, 6, 7, 8 würden darauf schliessen lassen, dass Steinsalz aus einer nicht sehr mit Harnstoff verunreinigten Lösung in Kubooktaëdern auskrystallisirt.

Ausser dem Harnstoff wirken noch andere Substanzen in derselben Weise auf die Krystallform des Steinsalzes ein. Zu diesen gehören Chromchlorid Cr_2Cl_6, Aetznatron $NaOH$ und saures oxalsaures Kalium KHC_2O_4.

Eine Chromchloridlösung wurde beim ersten Versuche folgendermassen bereitet: Das Chromhydrat $Cr_2(OH)_6$ wurde in etwas Salzsäure gelöst, wobei Cr_2Cl_6 sich bildet. Dieses wurde bis zur Trockne eingedampft und in concentrirter Steinsalzlösung gelöst. Der nicht gelöste Theil wurde abfiltrirt. Es wurden ähnlich, wie bei früheren Versuchen, die Tröpfchen

dieser Lösung auf die Flächen parallel dem Würfel und dem Oktaëder herabgelassen. Die Resultate sind folgende.

Nr. 11.

	Conc. $NaCl$-Lösung,		$NaCl + Cr_2Cl_6$-Lösung.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	10,0°	12,0°	8,0°	11,5°
2.	11,0	15,0	8,5	8,0*
3.	11,0	16,5	8,5	9,0
4.	11,0	15,0	7,0*	10,0
5.	10,5	17,5*	10,0	12,0*
6.	10,5	12,0*	11,0*	10,0
7.	11,0*	13,0	8,5	11,0
8.	9,5*	15,5	8,0	9,0
9.	11,0	17,5	8,0	9,5
10.	10,5	12,5	7,0	10,5
Mittel:	**10,6°**	**14,6°**	**8,5°**	**10,0°**

Diese Versuche zeigen, dass der Unterschied zwischen der Oktaëder- und Würfelfläche bei einer mit Cr_2Cl_6 versetzten Lösung ziemlich klein ist, aber doch sollte die Würfelfläche bei der Krystallisation vorherrschen. Die Bildung von Kubooktaëdern wäre also nicht ausgeschlossen, doch ist die Würfelform wahrscheinlich häufiger. Diese, auf Grund der früheren Resultate hypothetisch gemachte Annahme wurde vollständig durch die mikroskopische Beobachtung der aus einem Tropfen der Lösung auskrystallisirten Formen bestätigt: die meisten Krystalle hatten die Würfelform, ausserdem waren Kubooktaëder vorhanden, aber nur ein einziges Oktaëder. Schon dieser Versuch hat einen kleinen Einfluss der Chromchloridlösung auf die Steinsalzkrystallisation gezeigt. Um diese Wirkung eingehender zu prüfen, habe ich eine stärker concentrirte Lösung bereitet. Chromhydrat wurde in Salzsäure gelöst und mit 50 g der Chromchloridlösung wurden 50 g Steinsalzlösung vermischt. Die Versuche wurden auf denselben Flächen vorgenommen.

Nr. 12.

	$Cr_2Cl_6 + NaCl$-Lösung.	
	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
1.	16,5°	7,5°
2.	17,5	8,5
3.	17,5	9,5
4.	20,0	8,0
5.	20,0	8,5
6.	16,0	11,5
7.	15,0	12,0

Cr_2Cl_6 + $NaCl$-Lösung.

	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
8.	14,0°	8,0°*
9.	13,0*	9,5
10.	17,0	9,5
11.	19,0	12,0*
12.	19,0	11,5
13.	20,0*	10,5
14.	16,0	11,5
15.	15,0	9,5
Mittel:	**17,0°**	**9,8°**

Nach diesen Versuchen ist der Randwinkel auf der Oktaëderfläche bedeutend kleiner, als der Randwinkel auf der Würfelfläche; es sollte also die Oktaëderform bei der Krystallisation vorherrschen.

Die zugleich mit den Versuchen gemachte mikroskopische Beobachtung der aus einem Tropfen der Lösung auskrystallisirten Formen ergab nur Oktaëder; es waren weder Würfel, noch Kubooktaëder zu bemerken.

Die folgenden Versuche wurden nach einiger Zeit (ungefähr einer Woche) angestellt. Sei es in Folge von Verdampfung, oder, was wahrscheinlicher ist, in Folge chemischer Umsetzung, welche die Lösung während dieser Zeit erfahren hat, sind die Resultate etwas von den vorigen verschieden.

Nr. 13.

$NaCl$ + Cr_2Cl_6-Lösung.

	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
1.	14,5°	11,0°
2.	17,5	10,0
3.	17,5	11,0
4.	18,0*	10,0
5.	14,5	15,0*
6.	17,5	15,0
7.	16,5	12,0
8.	16,5	13,5
9.	14,5	15,0
10.	14,0	12,0
11.	15,0	10,0*
12.	17,5	14,0
13.	13,5	12,0
14.	13,0	14,5
15.	12,5*	15,0
Mittel:	**15,5°**	**12,7°**

Nach diesen Winkelwerthen dürfen nicht mehr allein Oktaëder vorkommen, sondern auch Kubooktaëder, da der Unterschied zwischen der Würfel- und Oktaëderfläche sich bedeutend verkleinert hat. Diese Annahme wurde wieder durch die mikroskopische Beobachtung bestätigt: aus einem Tropfen dieser veränderten Lösung krystallisirten ausser Oktaëdern auch Kubooktaëder aus.

Um zu zeigen, dass nicht jede Verunreinigung der Kochsalzlösung die relative Aenderung der Winkelwerthe herbeiführt, habe ich Soda zu der Steinsalzlösung zugegeben. Die absoluten Werthe der Randwinkel haben sich stark geändert, relativ blieben sie die gleichen, der Randwinkel auf der Würfelfläche blieb nach wie vor kleiner als der auf der Oktaëderfläche.

Bei dem ersten Versuche wurde zu 100 g concentrirter Steinsalzlösung 25 g wasserfreie Soda zugegeben; beim zweiten wurde so viel wasserhaltige Soda zugegeben, als sich löste.

Nr. 14.

	$NaCl + Na_2CO_3$ (25%).		$NaCl + Na_2CO_3$ conc.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	16,0°	14,5°*	17,0°	31,0°
2.	15,5	15,0	17,0	35,0
3.	15,5	20,0	16,5	30,0
4.	13,0	24,0	18,5	32,0
5.	13,0	25,0*	19,5	24,0*
6.	16,0*	20,0	19,5	26,5
7.	15,5	25,0	18,0	30,0
8.	12,5*	18,5	16,5	31,0
9.	15,0	20,5	16,0*	32,5
10.	14,0	20,5	20,0*	35,5*
Mittel:	**14,6°**	**20,3°**	**17,8°**	**30,7°**

Die mikroskopische Beobachtung ergab nur reine Steinsalzwürfel. Die Beimengung einer unwirksamen Substanz verursacht also zwar eine absolute Aenderung der Randwinkel, doch bleiben relativ die Grössen der Randwinkel in demselben Verhältniss.

Die folgenden Versuche wurden mit Aetznatron gemacht.

Zuerst wurde wieder concentrirte Kochsalzlösung bereitet, mit ihr die Randwinkel beobachtet und dann Aetznatron zugesetzt, bis die Lösung concentrirt war.

Die Resultate sind folgende.

Nr. 15.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl* + *NaOH*.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	10,5°	18,5°	26,0°	35,5°
2.	10,0	18,5	28,0	33,0
3.	9,0	18,0	24,0	34,5
4.	8,0	21,5*	25,0	35,5*
5.	8,5	17,0	24,0*	32,5
6.	9,0	17,0	29,0	33,5
7.	8,0*	15,5*	31,0	35,0
8.	11,0	16,0	31,0	31,0*
9.	12,0*	17,0	32,0	32,0
10.	11,0	21,0	33,0*	35,0
Mittel:	**9,7°**	**18,0°**	**28,3°**	**33,7°**

Nr. 16.

	NaCl + *NaOH*.	
	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
1.	29,0°	30,5°
2.	31,0	32,0
3.	32,0	25,0
4.	30,0	27,0
5.	28,0	31,0
6.	27,0	35,0
7.	32,5	35,0*
8.	32,5*	24,5*
9.	26,0	27,0
10.	29,5	31,0
11.	24,5	28,5
12.	23,5	34,5
13.	22,0*	28,5
14.	26,5	31,0
15.	25,5	32,0
Mittel:	**28,0°**	**30,1°**

Aus diesen Beobachtungen ersieht man, dass die absolute Aenderung der Winkelgrösse ziemlich stark ist, die relative dagegen nicht so gross.

Bei der reinen Lösung unterscheidet sich der Randwinkel für die Würfelfläche von dem der Oktaëderfläche um fast 100 %, dagegen beträgt der Unterschied bei der mit Aetznatron versetzten Lösung beim ersten Versuche nur noch 20 %, beim zweiten sogar nur noch 7 %. Die Randwinkel unterscheiden sich von einander nicht sehr, und als Krystallform sollte das Kuboktaëder auftreten. Die mikroskopische Beobachtung hat auch hier die

theoretische Annahme bestätigt. Es krystallisirten aus einem Tropfen der Lösung lauter Kubooktaëder.

Die folgenden Versuche wurden mit saurem oxalsaurem Kali und Kochsalzlösung gemacht. Wie früher, so wurde auch diesmal zuerst die concentrirte Kochsalzlösung bereitet, mit ihr die Randwinkel beobachtet und dann so viel saures oxalsaures Kali zugegeben, bis die Lösung concentrirt war.

Die Resultate sind folgende.

Nr. 17.

	Conc. *NaCl*-Lösung.		*NaCl* + s. oxals. Kali.	
	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:	Würfelfl.:	Oktaëderfl.:
1.	8,0°	14,5°*	7,0°	6,0°
2.	8,5	15,5	8,5	6,5
3.	8,0	18,5	10,0	7,5
4.	7,5	18,0	9,0	6,5
5.	8,0	19,0	9,0	5,0
6.	8,5	18,0	10,5	7,0
7.	9,0	20,0	10,0	8,5
8.	9,5*	20,5	11,5*	6,0
9.	9,5	20,5	7,0*	7,0
10.	8,5	21,0*	7,5	8,0
11.	9,0	18,0	8,0	7,5
12.	7,0*	19,0	9,5	5,0*
13.	9,0	21,0	10,0	8,5*
14.	9,0	19,0	10,0	8,0
15.	8,0	20,0	11,0	5,5
Mittel:	**8,5°**	**18,8°**	**9,2°**	**6,8°**

Nr. 18.

	NaCl + s. oxals. Kali.	
	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
1.	7,5°	6,5°
2.	7,0	6,5
3.	6,0*	9,5*
4.	8,0	9,5
5.	8,0	7,5
6.	8,5	5,5
7.	10,0*	6,5
8.	9,0	7,5
9.	9,0	6,0
10.	9,0	5,0
11.	9,0	5,0*

NaCl + s. oxals. Kali.

	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
12.	8,0°	5,0°
13.	8,0	8,5
14.	8,5	8,0
15.	9,0	6,0
Mittel:	**8,3°**	**6,8°**

Die Versuche zeigen, dass der Randwinkel auf der Oktaëderfläche der kleinere ist, der auf der Würfelfläche der grössere — umgekehrt wie bei der reinen Lösung. Es folgt daraus, dass bei der Krystallisation aus einer mit saurem oxalsaurem Kali versetzten Kochsalzlösung die Oktaëderfläche die vorherrschende sein sollte. Diese Annahme wurde wieder durch die mikroskopische Beobachtung bestätigt. Es krystallisirten nämlich aus einem Tropfen dieser Lösung vorherrschend Oktaëder neben einigen Kubooktaëdern, reine Würfel kamen dagegen gar nicht zum Vorschein.

Ausser dieser Reihe von Versuchen mit Steinsalzkrystallen habe ich noch einen Versuch mit einem schön ausgebildeten Kubooktaëder von Chlorkalium gemacht.

Ein Theil desselben wurde in destillirtem Wasser gelöst, bis die Lösung concentrirt war. Dann wurden die Randwinkel auf gleiche Weise wie bei den Steinsalzkrystallen auf der Würfel- und Oktaëderfläche beobachtet.

Nr. 19.

Conc. *KCl*-Lösung.

	Würfelfläche:	Oktaëderfläche:
1.	7,5°	7,0°
2.	7,0	6,5
3.	7,0	8,0
4.	7,0	7,5
5.	7,5	7,5
6.	7,5	7,5
7.	7,0	6,0*
8.	8,0*	6,5
9.	7,0	6,0
10.	7,0	7,5
11.	8,0	7,5
12.	8,0	6,0
13.	7,0	6,0
14.	6,5*	9,0*
15.	7,5	7,0
Mittel:	**7,3°**	**7,0°**

Die Winkel unterscheiden sich von einander so gut wie gar nicht; es krystallisiren also Kubooktaëder, was sowohl durch mikroskopische Beobachtung, als auch durch die Krystallform des untersuchten Minerals bestätigt wurde.

Damit habe ich die Reihe von Winkelmessungen abgeschlossen. Bevor ich zur Bestimmung der Adhäsionsconstante übergehe, will ich noch eine übersichtliche Zusammenstellung der bisherigen Resultate geben.

Kochsalz mit Harnstoff.

Lösungen	$NaCl$	$NaCl$ + 5% H.	$NaCl$	$NaCl$ + 75% H.	$NaCl$	$NaCl$ + 25% H.
Winkel						
a. d. Würfelfl.	8,4°	8,4°	8,2°	8,8°	9,8°	7,0°
- Oktaëderfl.	17,1	8,7	10,8	6,9	14,6	6,5

Kochsalz mit Harnstoff.

Lösungen	$NaCl$	$NaCl$ + Harnst.	$NaCl$	$NaCl$ + 75% H.	$NaCl$	$NaCl$ + 75% H.
Winkel						
a. d. Würfelfl.	7,7°	8,0°	8,9°	12,5°	8,9°	12,1°
- Oktaëderfl.	15,5	7,7	13,7	7,5	15,9	8,7
Mikr. Beobacht.	Würfel	—	Würfel	Oktaëder	Würfel	Oktaëder

Kochsalz — mit Chromchlorid; — mit Soda.

Lösungen	$NaCl$	$NaCl$ + Cr_2Cl_6	$NaCl$ + Cr_2Cl_6		$NaCl$ + Na_2CO_3 25%	$NaCl$ + Na_2CO_3 conc.
Winkel						
a. d. Würfelfl.	10,6°	8,5°	17,0°	15,5°	14,6°	17,8°
- Oktaëderfl.	14,6	10,0	9,8	12,7	20,3	30,7
Mikr. Beobacht.	Würfel	Kubo-oktaëder	Oktaëd	Oktaëder und Kubo-oktaëder	Würfel	Würfel

Kochsalz — mit Aetznatron; — mit s. oxals. Kali.

Lösungen	$NaCl$	$NaCl$ + $NaOH$		$NaCl$	$NaCl$ + KHC_2O_4	
Winkel						
a. d. Würfelfl.	9,7°	28,3°	28,0°	8,5°	9,2°	8,3°
- Oktaëderfl.	18,0	33,7	30,1	18,8	6,8	6,8
Mikr. Beobacht.	Würfel	Kubooktaëder		Würfel	Oktaëder u. Kubooktaëd.	

Chlorkalium: Würfelfl. 7,3°, Oktaëderfl. 7,0°. Mikr. Beob.: Kubooktaëder.

Die bisherigen Resultate haben die Grösse der Randwinkel, welche verschiedene Flächen eines Krystalls mit verschiedenen Lösungen bilden, ergeben. Aus der Gleichung für den Cosinus des Randwinkels

$$\cos \vartheta = \frac{2\beta^2 - \alpha^2}{\alpha^2}$$

lässt sich die Adhäsionsconstante β zwischen festen und flüssigen Theilchen ermitteln, wenn man noch die Bestimmung der Cohäsionsconstante α ausführt. Dieselbe hat nach der Gauss'schen Theorie folgenden Werth, wenn die Flüssigkeit sich in einer capillaren Röhre befindet:

$$\alpha^2 = (h + \frac{\varrho}{3}) \cdot \sigma \cdot \varrho,$$

wo h die Steighöhe der Flüssigkeit in der Capillare [$\frac{\varrho}{3}$ die Correction der Steighöhe], ϱ den Radius der Capillare und σ das specifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet.

Die Versuche zur Bestimmung dieser Grössen wurden folgendermassen angestellt:

Ein mit der Lösung gefüllter Trog wurde auf ein Tischchen gestellt und eine aus reinem Glase frisch gezogene Capillarröhre in die Flüssigkeit möglichst tief eingesenkt, dann etwas emporgehoben (damit die Flüssigkeit die Glasfläche benetzte) und senkrecht aufgestellt. Auf das Niveau der Lösung wurde eine Stahlnadel genau eingestellt. Zuerst wurde die obere Marke (der Stand der Lösung in der Capillare) mittelst des Fernrohrs eines Kathetometers abgelesen, dann das Tischchen mit der Flüssigkeit gesenkt und die untere Marke (die Stellung der Nadelspitze) abgelesen. Auf solche Weise wurde die Höhe der Flüssigkeitssäule gemessen.

Der Durchmesser der Capillare wurde mit Zuhilfenahme des Mikroskops ermittelt, nachdem man die Röhre an der Stelle, bis an welche die Flüssigkeitssäule gereicht hatte, mit einem scharfen Glasmesser glatt durchgeschnitten hatte.

Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten wurden mit der Mohr'schen Wage ermittelt.

Die Resultate sind folgende.

Conc. Kochsalzlösung.

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0 C.	α^2
1.	36,31	0,3230	1,116	23,0°	13,088
2.	36,16	0,3276	–	–	13,220
3.	53,38	0,2457	–	–	14,637
4.	39,86	0,3412	–	–	15,179
5.	57,53	0,2275	–	–	14,606

	h mm	ϱ mm	σ	t^0 C.	α^2
6.	54,42	0,2229	1,116	23,0°	13,537
7.	51,79	0,2639	–	–	15,253
8.	42,56	0,3230	–	–	15,341
9.	42,85	0,2866	–	–	13,705
10.	62,87	0,2093	–	–	14,685
				Mittel:	**14,325**

Kochsalz mit Harnstoff.

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0	α^2
1.	47,14	0,2730	1,212	23,0°	15,597
2.	53,23	0,2412	–	–	15,561
3.	49,04	0,2639	–	–	15,685
4.	47,69	0,2707	–	–	15,646
5.	49,34	0,2639	–	–	15,781
6.	63,57	0,2047	–	–	15,771
7.	55,13	0,2366	–	–	15,809
8.	49,94	0,2593	–	–	15,695
9.	44,55	0,2957	–	–	15,966
10.	64,63	0,2002	–	–	15,679
				Mittel:	**15,719**

Kochsalz mit Aetznatron.

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0	α^2
1.	50,45	0,1638	1,276	23,0°	10,544
2.	36,08	0,2275	–	–	10,474
3.	35,52	0,2275	–	–	10,312
4.	59,60	0,1592	–	–	12,107
5.	42,02	0,2138	–	–	11,464
6.	38,23	0,2320	–	–	11,317
7.	63,65	0,1638	–	–	13,303
8.	37,28	0,2411	–	–	11,469
9.	49,06	0,1774	–	–	11,105
10.	48,61	0,1774	–	–	11,003
				Mittel:	**11,310**

Kochsalz mit Chromchlorid.

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0	α^2
1.	42,13	0,2505	1,249	23,0°	13,181
2.	52,17	0,2138	–	–	13,931
3.	62,16	0,1911	–	–	14,837
4.	50,52	0,2184	–		13,780
5.	40,49	0,2593	–	–	13,113

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0	α^2
6.	58,66	0,1956	1,249	23,0°	14,330
7.	36,11	0,3185	–	–	14,365
8.	48,23	0,2411	–	–	14,524
9.	58,86	0,1820	–	–	13,380
10.	47,97	0,2047	–	–	12,550
				Mittel:	**13,799**

Kochsalz mit saurem oxals. Kali.

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0	α^2
1.	49,59	0,2775	1,077	23,0°	14,821
2.	45,70	0,3048	–	–	15,036
3.	49,74	0,2775	–	–	14,866
4.	43,21	0,3230	–	–	15,031
5.	60,68	0,2275	–	–	14,868
6.	75,43	0,2320	–	–	14,383
7.	53,09	0,2593	–	–	14,826
8.	63,02	0,2184	–	–	14,823
9.	64,22	0,2161	–	–	14,947
10.	51,14	0,2707	–	–	14,910
				Mittel:	**14,851**

Chlorkalium.

	corr. h mm	ϱ mm	σ	t^0	α^2
1.	49,84	0,2821	1,163	23,0°	16,352
2.	31,80	0,4368	–	–	16,531
3.	56,83	0,2457	–	–	16,239
4.	50,99	0,2753	–	–	16,326
5.	37,02	0,3776	–	–	16,257
6.	37,02	0,3776	–	–	16,257
7.	50,09	0,2821	–	–	16,434
8.	48,10	0,2957	–	–	16,542
9.	42,96	0,3230	–	–	16,138
10.	44,91	0,3185	–	–	16,635
				Mittel:	**16,371**

Durch diese Versuche sind alle Grössen, die zur Berechnung der Adhäsionsconstante erforderlich sind, bestimmt worden. Die Formel für den Cosinus des Randwinkels $\cos \vartheta = \frac{2\beta^2 - \alpha^2}{\alpha^2}$ kann man noch folgendermassen umformen:

$$\cos^2 \frac{\vartheta}{2} = \frac{\beta^2}{\alpha^2}.$$

Berechnung der Adhäsionsconstanten für

I. Kochsalz.

Die Cohäsionsconstante α^2 wurde aus der Lösung bestimmt, welche zu dem Versuch Nr. 17 gedient hatte. Der Winkel auf der Würfelfläche ist $\vartheta_w = 8{,}5^0$, auf der Oktaëderfläche $\vartheta_o = 18{,}8^0$.

Die Gleichung für die Adhäsionsconstante an der Würfelfläche lautet:

$$\beta_w^2 = 14{,}325 \cos^2 4^0\, 15'$$

für die Oktaëderfläche

$$\beta_o^2 = 14{,}325 \cos^2 9^0\, 24'$$

woraus sich die Werthe

$$\beta_w^2 = 14{,}246$$
$$\beta_o^2 = 13{,}943$$ ergeben.

II. Kochsalz mit Harnstoff.

Die Cohäsionsconstante α^2 wurde mit der Lösung bestimmt, mit der die Versuche Nr. 9 und 10 gemacht wurden.

Die Winkel ϑ_w und ϑ_o sind $12^0 18'$ und $8^0 6'$. Die Adhäsionsconstanten β_w^2 und β_o^2 ergeben sich dann:

$$\beta_w^2 = 15{,}719 \cos^2 6^0\, 9' = 15{,}538$$
$$\beta_o^2 = 15{,}719 \cos^2 4^0\, 3' = 15{,}640.$$

III. Kochsalz mit Aetznatron.

Die Cohäsionsconstante α^2 wurde mit der Flüssigkeit bestimmt, mit der ich den Versuch Nr. 16 gemacht hatte. Die Winkel ϑ_w und ϑ_o sind $28^0\, 0'$ resp. $30^0\, 6'$.

Die Adhäsionsconstanten:

$$\beta_w^2 = 11{,}310 \cos^2 14^0\, 0' = 10{,}648$$
$$\beta_o^2 = 11{,}310 \cos^2 15^0\, 3' = 10{,}547.$$

IV. Kochsalz mit Chromchlorid.

Die Cohäsionsconstante war mit Flüssigkeit bestimmt, die zu den Versuchen Nr. 13 diente. Die Winkel sind $\vartheta_w = 15^0\, 30'$, $\vartheta_o = 12^0\, 42'$.

Die Adhäsionsconstanten:

$$\beta_w^2 = 13{,}799 \cos^2 7^0\, 45' = 13{,}548$$
$$\beta_o^2 = 13{,}799 \cos^2 6^0\, 21' = 13{,}630.$$

V. Kochsalz mit saurem oxalsaurem Kali.

Die Cohäsionsconstante mit der Flüssigkeit bestimmt, mit der die beiden Versuche Nr. 17 und 18 gemacht wurden. Die Winkel ϑ_w und ϑ_o

haben folgende Werthe: $\vartheta_w = 8^0\,45'$, $\vartheta_o = 6^0\,48'$. Sie sind als Mittel aus beiden Versuchen genommen.

Die Adhäsionsconstanten:

$$\beta_w^2 = 14{,}851 \cos^2 4^0\,22'\,30'' = 14{,}765$$
$$\beta_o^2 = 14{,}851 \cos^2 3^0\,24' \quad = 14{,}799.$$

VI. Chlorkalium.

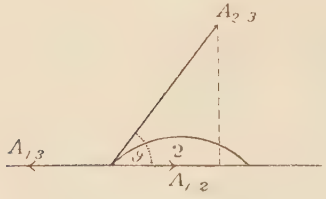
Die Winkel haben die Werthe $\vartheta_w = 7^0\,18'$, $\vartheta_o = 7^0\,0'$, die Cohäsionsconstante die Grösse 16,371, woraus sich die Adhäsionsconstanten β_w^2 und β_o^2 ergeben:

$$\beta_w^2 = 16{,}371 \cos^2 3^0\,39' = 16{,}305$$
$$\beta_o^2 = 16{,}371 \cos^2 3^0\,30' = 16{,}310.$$

Einerseits aus der Ermittelung der Werthe der Adhäsionsconstanten und aus der Thatsache, dass die Grösse dieser Constante proportional dem Quadrat des Cosinus des halben Randwinkels ist, also mit wachsendem Winkel abnimmt, andererseits aus der Beobachtung der thatsächlichen Krystallisationsformen folgt, dass, je grösser die Adhäsionsconstante für eine bestimmte Fläche ist, desto häufiger diese Fläche bei der Krystallisation vorkommt.

Meine bisherigen Untersuchungen waren rein experimenteller Natur, und obgleich die Hypothese von Curie ihnen als Ausgangspunkt diente, liess sich zur Bestätigung dieser Hypothese nur das eine feststellen, dass jede Fläche eine andere capillare Wirkung zeigt. Um zu dem zweiten Theile der Curie'schen Annahmen überzugehen, muss man die Oberflächenspannungen für verschiedene Flächen eines Krystalls mit seiner Mutterlauge bestimmen.

Fig. 2.



Betrachten wir den Fall, in welchem ein Tropfen der Mutterlauge auf einer Fläche des Krystalls aufliegt, so wirken hier drei Oberflächenspannungen: die eine in der freien Oberfläche der Flüssigkeit, die zweite in der freien Oberfläche des festen Körpers, die dritte endlich in der Grenze des festen Körpers und des Tröpfchens. Für den Cosinus des Randwinkels erhält man dann folgenden Ausdruck:

$$\cos\vartheta = \frac{A_{13} - A_{12}}{A_{23}}.$$

Die Gauss-Neumann'sche Theorie giebt für denselben Werth die Formel:

$$\cos\vartheta = \frac{2\beta^2 - \alpha^2}{\alpha^2}.$$

Es ist leicht, diese beiden Ausdrücke auf einander zurückzuführen, wenn man Folgendes berücksichtigt:

Die Steighöhe in kreiscylindrischen Capillarröhren ist in erster Annäherung $h = \frac{2A_{23} \cos \vartheta}{\sigma \varrho}$ oder nach Gauss $h = \frac{\alpha^2 \cos \vartheta}{\sigma \varrho}$, daraus folgt: die sog. Capillarconstante, oder die Cohäsionsconstante α^2, ist gleich der doppelten Oberflächenspannung in der freien Oberfläche der Flüssigkeit:

$$\alpha^2 = 2A_{23}.$$

In der Grenze des festen Körpers gegen die Flüssigkeit ist die Capillarconstante eben so auszudrücken wie es nach Neumann[1]) für die Grenzfläche zweier Flüssigkeiten geschieht, nämlich durch:

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2\beta_{12}^2.$$

Man braucht sich nur den anfangs flüssigen Körper (1) nachträglich erstarrt zu denken. Diese Oberflächenspannung ist gleich:

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2\beta_{12}^2 = 2A_{12}.$$

Endlich ist die dritte Oberflächenspannung $A_{13} = \frac{\alpha_1^2}{2}$.

Setzt man die so erhaltenen Werthe in den Ausdruck für den Cosinus des Randwinkels, so erhält man die Gauss-Neumann'sche Formel:

$$\cos \vartheta = \frac{A_{13} - A_{12}}{A_{23}} = \frac{\frac{\alpha_1^2}{2} - \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2\beta_{12}}{2}}{\frac{\alpha_2^2}{2}} = \frac{2\beta_{12}^2 - \alpha_2^2}{\alpha_2^2}.$$

Der von mir gesuchte Ausdruck für die Oberflächenspannung O an der Grenze von fest und flüssig hat also folgenden Werth:

$$O = \frac{\alpha_1^2 + \alpha_2^2 - 2\beta_{12}^2}{2},$$

wobei α_2^2 die gefundene Cohäsionsconstante, β_{12}^2 die Adhäsionsconstante darstellt.

Die Berechnung dieser Oberflächenspannung stösst indessen auf Schwierigkeiten. In dem Ausdrucke für diese Grösse kommt die Constante α_1^2 vor, die Oberflächenspannung in der Grenze des festen Körpers gegen Luft, die bis jetzt experimentell nicht bestimmt wurde. Man kann die Grösse »O« bis auf diese Constante berechnen, doch muss man noch in Betracht ziehen, dass diese Constante (α_1^2) in der Grenze des festen Körpers für jede Fläche eine andere Grösse haben wird. So wird sie für die Würfelfläche einen anderen Werth besitzen, als z. B. für die Oktaëderfläche, wahrscheinlich sogar in derselben Fläche verschiedene Werthe je nach der Richtung!

1) l. c. S. 161.

Die beiden anderen Summanden in dem Ausdrucke für die Oberflächenspannung wurden durch die bisherigen Versuche ermittelt, und so lässt sich für jede Fläche diese Grösse bis auf ein unbestimmt bleibendes Glied berechnen.

Berechnung der Oberflächenspannung für die Grenze von fest und flüssig.

I. Kochsalz:

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_2}^2 + \alpha_1^2 - 2\underset{w}{\beta_{12}}^2 = \underset{w}{\alpha_1}^2 + 14{,}325 - 28{,}492$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_2}^2 + \alpha_1^2 - 2\underset{o}{\beta_{12}}^2 = \underset{o}{\alpha_1}^2 + 14{,}325 - 27{,}886$$

woraus

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_1}^2 - 14{,}167$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_1}^2 - 13{,}561.$$

Auf gleiche Weise berechnet sich die Oberflächenspannung für andere Lösungen.

II. Kochsalz mit Harnstoff:

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_1}^2 - 15{,}357$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_1}^2 - 15{,}661.$$

III. Kochsalz mit Aetznatron:

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_1}^2 - 9{,}986$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_1}^2 - 9{,}784.$$

IV. Kochsalz mit Chromchlorid:

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_1}^2 - 13{,}297$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_1}^2 - 13{,}461.$$

V. Kochsalz mit saurem oxalsaurem Kali:

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_1}^2 - 14{,}679$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_1}^2 - 14{,}747.$$

VI. Chlorkalium:

$$2O_w = \underset{w}{\alpha_1}^2 - 16{,}239$$

$$2O_o = \underset{o}{\alpha_1}^2 - 16{,}249.$$

Durch Vergleich der Gleichungen für die Oberflächenspannung, welche auf denselben Krystallflächen eines und desselben Krystalls bestimmt wurde, könnte man zur relativen Grösse der Oberflächenspannungen gelangen. Thut

man das, so stösst man jedoch auf Widersprüche. Einmal ist die Oberflächenspannung grösser, das anderemal kleiner, und eine Gesetzmässigkeit lässt sich nicht auffinden. — Die Ursachen dieser Widersprüche konnte ich nicht ergründen. Die einzige Erklärung ist vielleicht die, dass die Grösse $\alpha_1{}^2$ durch das Poliren einerseits und andererseits durch Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung in verschiedenen Schichten sich so stark ändert, dass sie dadurch die Widersprüche bedingt. Sonst müssten bei Constanz der Grösse $\alpha_1{}^2$ die Randwinkel für die Flächen viel stärker differiren.

Schluss.

Das von mir erstrebte Ziel wurde nur theilweise erreicht. Die Oberflächenspannung liess sich nicht vollständig ermitteln, da für jede Fläche in der Oberfläche des festen Körpers eine Constante auftritt, die experimentell bis jetzt nicht bestimmbar ist.

Doch ist durch meine Untersuchungen bewiesen worden:

I. Auf verschiedenen Flächen desselben Krystalls ist der Randwinkel, den die Mutterlauge auf diesen Flächen bildet, verschieden; er ist am kleinsten auf der häufigsten Fläche, grösser auf anderen Flächen. So ist er beim Steinsalz am kleinsten auf der Würfelfläche, am grössten auf der Oktaëderfläche.

II. Aendert ein Körper in Folge der Verunreinigung seiner Mutterlauge die Krystallform, so bildet jetzt die neue Mutterlauge den kleinsten Randwinkel auf derjenigen Fläche, welche bei der neuen Krystallform die herrschende ist. So z. B. durch Zugabe von Harnstoff geht die Krystallform des Steinsalzes aus der Würfel- in die Oktaëderform über; folglich muss jetzt der kleinste Randwinkel von der Kochsalz-Harnstofflösung auf der Oktaëderfläche gebildet werden. Die Berechnung der Adhäsionsconstante hat gezeigt, dass bei einem Krystall diejenige Fläche am häufigsten auftritt, deren Adhäsionsconstante den grössten Werth besitzt.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.